云 南 植 物 研 究 1988; 10（4）：466—470
Acta Botanica Yunnanica

苦绳甙甲的结构

金岐端　周茜兰　木全章

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 从苦绳（*Dregea sinensis* var. *corrugata*）的根茎中分得一个新的C_{21}-甾体甙成分，命名为苦绳甙甲（dregeoside A）。经光谱分析和化学反应证明，其结构为：苦绳甙元甲 3-O-3-O-甲基-6-去氧-β-D-阿洛吡喃糖（1→4）-β-D-夹竹桃吡喃糖（1→4）-β-D-磁麻吡喃糖（1→4）-β-D-磁麻吡喃糖甙（drevogenin A 3-O-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-oleandropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside)。

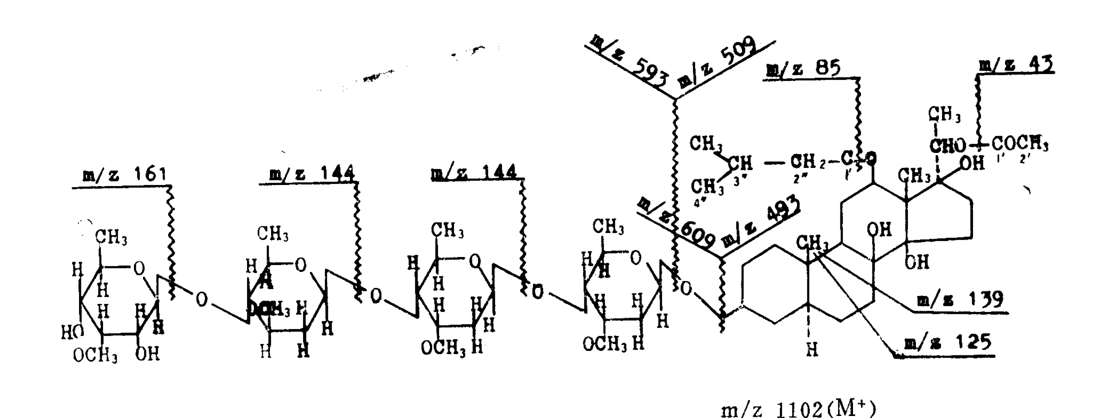
关键词 苦绳；苦绳甙；3-O-甲基-6-去氧阿洛糖；夹竹桃糖；磁麻糖

苦绳（*Dregea sinensis* Hemsl. var. *corrugata* (Schneid) Tsiang et P. T. Li）系萝藦科南山藤属植物，采集于云南省丽江地区。该植物的化学成分未见报道。前文[1]已报道从苦绳中得到的苦绳甙元的结构，本文阐述苦绳甙甲（dregeoside A）的结构研究。

苦绳甙甲（dregeoside A）为无色粉末，mp 145—148℃，对醋酐-浓硫酸呈甾体阳性反应，对 Keller-Kiliani 反应显阳性。根据元素分析和质谱测定得分子式为$C_{56}H_{94}O_{21}$（FAB MS m/z：M^+ 1102），元素分析：计算值（%）：C 60.98，H 8.53；实测值（%）：C 60.79，H 8.35。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，3450（OH），1730，1708（酯基），1195，1160，1080（甙键），1050有吸收显示有缩醛结构，1440有吸收显示有甲氧基。^{1}H NMR δ：0.96（3H，s，19-CH_3），1.15（6H，d，J=6.8 Hz，4″-CH_3），1.17（3H，d，J=6.8 Hz，21-CH_3），1.46（3H，s，18-CH_3），2.17（3H，s，2′-CH_3），1.21（3H，d，J=6.0 Hz，糖 6-CH_3），1.22（3H，d，J=6.0 Hz，糖 6-CH_3），1.26（3H，d，J=6.0 Hz，糖 6-CH_3），1.34（3H，d，J=6.0 Hz，糖 6-CH_3），3.35（3H，s，糖 3-OCH_3），3.39（3H，s，糖 3-OCH_3），3.42（3H，s，糖 3-OCH_3），3.55（3H，s，糖 3-OCH_3），^{1}H NMR的数据，除甾核上的 6 个甲基以外，其余的四个甲基指定为四个糖C_6上的甲基，另外四个甲基指定为四个糖C_3上的 $-OCH_3$，质谱碎片峰的系列中 m/z：161（$C_7H_{13}O_4$），144（$C_7H_{12}O_3$），144（$C_7H_{12}O_3$），144（$C_7H_{12}O_3$），609（$C_7H_{13}O_4$-$C_7H_{12}O_3$-$C_7H_{12}O_3$-$C_7H_{12}O_3$）四个峰的出现，支持了甙分子中有三个去氧糖和一个

1987-12-11收稿

3-O-甲基-6-去氧阿洛糖的推断，质谱裂解过程如图1所示。



糖的种类和连接次序是由 ^1H NMR 揭示出来的糖部分的四个端基质子（anomeric proton）的化学位移和偶合常数与文献[2]报道的一致，即δ：4.44（1H，dd，J=10，2Hz），4.75（1H，dd，J=10，2Hz），4.76（1H，d，J=8.0 Hz），4.84（1H，dd，J=10，2Hz）。将苦绳甙甲弱酸水解，得到甙元甲和糖，糖部分经薄层层析检查，检出磁麻糖。根据上述 ^1H NMR 提示的数据，除含有磁麻糖外，还含有夹竹桃糖和3-O-甲基-6-去氧阿洛糖。甙甲常法乙酰化的产物，质谱中出现m/z：145，113，和95等碎片峰，证明有2，6-二去氧糖存在[3]；m/z：245，碎片峰正好是3-O-甲基-6-去氧阿洛糖上的两个羟基被乙酰化，这指明3-O-甲基-6-去氧阿洛糖是末端糖，夹竹桃糖与其相连，磁麻糖为内侧糖。糖的这种连接次序与文献[2]报道的甙元A 3-O-3-O-甲基-6-去氧-β-D阿洛吡喃糖（1→4）-β-D-夹竹桃吡喃糖（1→4）-β-D-磁麻吡喃糖（1→4）-β-D-磁麻吡喃糖甙的糖部分的 ^{13}C NMR 数据一致。见表1。水解所得的甙元其 ^1H NMR和 ^{13}C NMR与苦绳甙元甲的一致[1]。

实　验　部　分

熔点用微量熔点仪测定，未校正；IR用PERKIN-ELMER-577 型分光光度计测定红外光谱；MS使用ZCN 1213 D型FAB法测定；^1H NMR和 ^{13}C NMR用Am-400型波谱仪测定；硅胶薄层层析用自制硅胶G板，展开剂：A. $CHCl_3$：MeOH（95：5 v/v），B. $CHCl_3$：MeOH（90：10 v/v）；反相柱层析用Rp-8吸附剂，薄层层析用HPTLC--Fertigplatten（Rp-8，E. Merck），展开剂用C. MeOH：H_2O（70：30 v/v），D. MeOH：H_2O（80：20 v/v）。

1. 提取分离

称取苦绳根茎干粉3.5公斤，用乙酸乙酯回流提取三次，每次2—3小时，合并提取液，减压回收溶剂，得褐色提取物96克，用石油醚（bp. 60—90℃）分三次回流脱脂，脱脂后再用四氯化碳回流1小时，让其冷却后过滤，得粗提物89克。粗提物经硅胶柱层析，先用乙酸乙酯洗脱，褐色物质被洗脱下来，继而用$CHCl_3$：MeOH（98：2 v/v）

表1　苦绳甙甲^{13}C NMR的化学位移

Table 1　^{13}C NMR chemical shift of dregeoside A (in $CDCl_3$, TMS, ppm)

Aglcone moiety				Sugar moiety					
Ⅰ		Ⅱa[1]		Ⅰ			Ⅱb[2]		
C—1	37.83(t)	C—1	38.60(t)	Cym	C—1	95.9	Cym	C—1	96.2
2	31.58(t)	2	31.91(t)		2	36.3		2	37.0
3	71.28(d)	3	70.67(d)		3	77.8		3	77.8
4	37.83(t)	4	38.68(t)		4	83.8		4	82.7
5	46.45(d)	5	46.01(d)		5	68.4		5	68.8
6	34.08(t)	6	34.34(t)		6	18.7		6	18.5
7	34.02(t)	7	34.54(t)		3—OMe	58.1		3—CMe	58.7
8	76.73(s)	8	76.12(s)		1′	101.2		1′	100.2
9	46.45(d)	9	46.84(d)		2′	36.3		2′	37.0
10	37.83(s)	10	38.69(s)		3′	77.7		3′	77.6
11	26.33(t)	11	26.48(t)		4′	82.9		4′	82.9
12	75.82(d)	12	75.13(d)		5′	68.4		5′	68.8
13	45.47(s)	13	45.68(s)		6′	18.6		6′	18.6
14	87.73(s)	14	87.57(s)		3′—OMe	58.9		3′—OMe	58.7
15	34.08(t)	15	33.35(t)	Ole	C—1	102.0	Ole	C—1	101.7
16	32.85(t)	16	32.75(t)		2	37.9		2	37.1
17	88.07(s)	17	88.45(s)		3	79.0		3	79.0
18	11.72(q)	18	11.89(q)		4	82.9		4	83.1
19	16.61(q)	19	16.40(q)		5	71.5		5	71.9
20	74.39(d)	20	74.08(d)		6	18.6		6	18.6
21	16.56(q)	21	16.71(q)		3—OMe	56.5		3—OMe	57.1
C—1′	171.24(s)	C—1′	163.76(s)	Allo	C—1	102.2	Allo	C—1	101.7
2′	21.80(d)	2′	21.60(d)		2	73.5		2	73.1
1″	174.66(s)	1″	172.00(s)		3	83.8		3	83.6
2″	41.5 (t)	2″	41.80(t)		4	74.4		4	74.2
3″	24.52(d)	3″	25.21(d)		5	17.2		5	70.8
4″	23.08(q)	4″	22.18(q)		6	18.7		6	18.8
					3—OMe	58.9		3—OMe	61.9

Ⅰ为实验值；Ⅱa[1]、Ⅱb[2]均为文献值。

洗脱，得馏份Ⅰ（8.0g）；用$CHCl_3$：MeOH（95：5 v/v）洗脱，得馏份Ⅱ（10.0g），最后用 $CHCl_3$：MeOH（92：8 v/v）洗脱，得馏份Ⅲ（12.0g）。从馏份Ⅱ的混和甙中经再次硅胶柱层析和多次反相柱层析，分得甙甲。经HPLC仪检查为一个单峰，用反相板层析显示一个斑点。从馏份Ⅰ、Ⅲ中分别分得三个甙，正在鉴定中。

2．鉴定

苦绳甙甲为无色粉末状物，反相薄层层析仅显示一个蓝色斑点，mp 145—148℃，$[\alpha]_D^{20}+28.5°$（C＝1.01，MeOH），元素分析$C_{56}H_{94}O_{21}$，计算值(%)：C 60.98，H 8.53；实测值（%）：C 60.79，H 8.35。MS（FAB）谱各碎片系列如图1所示，IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，3450（OH），1730（C＝O），1715（C＝O），1695（C＝O），1385[$(CH_3)_2CH$-)]，1160（C-O-C），^1H NMR（400 MHz，$CDCl_3$，TMS内标）0.96（3H，s，19-CH_3），1.15（6H，d，J＝6.8 Hz，4″-CH_3），1.17（3H，s，J＝6.8 Hz，21-CH_3），1.46（3H，s，18-CH_3），2.17（3H，s，2′-CH_3），1.21（3H，d，J＝6.0 Hz，糖6-CH_3），1.22（3H，d，J＝6.0 Hz，糖6-CH_3），1.26（3H，d，J＝6.0 Hz，糖6-CH_3），1.34（3H，d，J＝6.0 Hz，糖6-CH_3），3.35（3H，s，糖C_3-OCH_3），3.39（3H，s，糖C_3-OCH_3），3.42（3H s，糖C_3-OCH_3），3.55（3H，s，糖C_3-OCH_3），3.61（1H，m，C_3-Hα），4.64（1H，dd，J＝8.0，4.0 Hz，C_{12}-Hα），4.44（1H，d，J＝10，2Hz），4.75（1H，dd，J＝10，2Hz），4.76（1H，d，J＝8.0 Hz），4.84（1H，dd，J＝10，2Hz）。^{13}C NMR谱见表1。

甙的酸水解　取21 mg苦绳甙甲溶于20 ml 甲醇中，加入0.05 *M* H_2SO_4 20 ml，在水浴上加热回流1小时，冷却后取下，加入15 ml水，减压蒸去甲醇，用乙醚提取三次，合并提取液，用水洗至中性，蒸去乙醚，得甙元10 mg。甙元与前文[1]报道过的苦绳甙元的元素分析数据相同，IR光谱完全重合，混合熔点不下降，C_3-Hα和C_{12}-Hα可由IR和^1H NMR的偶合常数和峰形得到推断[4]。甙元^1H NMR δ：0.98（3H，s，19-CH_3），1.16（6H，d，J＝6.8 Hz，4″-CH_3），1.19（3H，d，J＝6.8 Hz，21-CH_3），1.43（3H，s，18-CH_3），2.17（3H，s，2′-CH_3），2.55，3.05，和4.75（1H，br. s，3×OH，D_2O交换消失），3.60（1H，m，C_3-Hα），4.64（1H，dd，J＝8.0，4.0 Hz，C_{12}-Hα），4.86（1H，q，J＝6.8 Hz，C_{20}-H），MS m/z：512（M＋2），511（M＋1），510（M^+），492（M^+-H_2O），450（M^+-AcOH），432（M^+-AcOH-H_2O），348（M^+-$(CH_3)_2$-CH-CH_2-COOH-AcOH），330(M^+-$(CH_3)_2$--CH-CH_2-AcOH-H_2O），321（M^+-$(CH_3)_2$-CH-CH_2-COOH-CH_2-$CHOCOCH_3$），85 [$(CH_3)_2$-CH-CH_2-C≡O^+]，57 [$(CH_3)_2$-CH-CH_2-，基峰]，43（CH_3-C≡O^+）。^{13}C NMR见表1。以上数据证实，苦绳甙甲水解所得的甙元即为苦绳甙元[1]。

致谢　华南农业大学李秉滔教授鉴定标本，本室物理仪器组协助作光谱和元素分析，胡英杰、沈小玲帮助采集样品。

参考文献

1 金岐端，木全章．云南植物研究 1987；9（2）：227—231
2 Yoshimur Shin-Ichi, Hiromi Narita, Koji Hayashi et al. *Chem Pharm Bull* 1983; 31(11): 3971—3973
3 Koji Hayashi, Atsuko Nakao, Hirosh Mitsuhashi. *Chem Pharm Bull* 1969, 17(12)2630
4 Bridgman J E, Cherry P C, Cleggy A S et al. *J Chem Soc* 1970; (C): 250

STRUCTURE OF DREGEOSIDE A FROM DREGEA SINENSIS VAR. CORRUGATA

Jin Qiduan, Zhou Qianlan, Mu Quanzhang

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract A new glycoside, named dregeoside, was isolated from the rhizome of *Dregea sinensis* var. *corrugata* (Asclepiadaceae). The structure of dregeoside A was deduced on the basis of chemical and spectral evidence as drevogenin A 3-O-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-oleandropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside).

Key words *Dregea sinensis* var. *corrugata*; dregeoside; 3-O-methyl-6-deoxyallose; Oleandroes; Cymarose